

International Summer School on "Carbon and related nanomaterials: Synthesis, characterization and properties"

Wolfgang Maser. Instituto de Carboquímica (ICB)



Del 23 al 27 de Julio de 2018 tuvo lugar en Jaca (Huesca) el curso internacional de verano "Nanomateriales a base de carbón y próximos en estructura: Síntesis, caracterización y estudio de propiedades" que ha sido dirigido por el Dr. Raúl Arenal (INA-LMA-Universidad de Zaragoza) y por el Dr. Wolfgang Maser (Instituto de Carboquímica, ICB-CSIC, Zaragoza).

El curso estaba dirigido a estudiantes universitarios, de máster o doctorandos de ciencias (física, química e ingeniería, preferentemente) con interés en la nanociencia y la nanotecnología. Este curso, de carácter multidisciplinar, ofreció una amplia introducción al área de los nanomateriales de carbono y otros sistemas relacionados. Se proporcionaron las bases científicas para entender tanto el comportamiento de los materiales como el análisis mediante técnicas de caracterización experimentales y teóricas. Asimismo, se subrayó la importancia de los nanomateriales de carbono en aplicaciones y productos de interés tecnológico, y se abordaron las posibilidades y estrategias para aplicar estos nanomateriales al mundo macroscópico. Los seminarios se construyeron de una manera sistemática describiendo los diferentes tipos de nanomateriales y sus principales métodos de síntesis, su química y procesado en forma de dispersiones, las técnicas más importantes para su caracterización, las técnicas de ensamblado macroscópico y por último su aplicación en los campos de la electrónica, la mecánica, los sensores, la catálisis y la energía.

La finalidad del curso era mostrar la importancia de los nanomateriales de carbono y sistemas relacionados

para el avance científico y tecnológico. Asimismo, demostrar que para hacer realidad este progreso y aprovechar el alto potencial de los nanomateriales de carbono se requiere un esfuerzo inter- y multidisciplinar, interactuando científicos y tecnólogos especializados en diferentes disciplinas. Y que, por lo tanto, estos nanomateriales son objetos idóneos para adquirir una amplia base de conocimiento científico-tecnológico.

A lo largo del curso, 10 docentes de diferentes instituciones (Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC), Instituto de Nanociencia de Aragón (INA)-Universidad de Zaragoza, así como de las Universidades de, Murcia, Valencia, Montpellier (Francia), y Sussex (Reino Unido)), y especializados en las diversas temáticas mencionadas anteriormente, impartieron un total de 20 horas lectivas. Con ello, se consiguió iluminar de una manera muy amplia los diferentes aspectos relacionados con las nanoestructuras de carbono. El curso terminó con un examen final que permitió a los participantes obtener un total de 0,5 créditos ECTS reconocidos por la Universidad de Zaragoza.

En el curso participaron 16 alumnos, en la mayoría de los casos estudiantes de doctorado, procedentes de España, Inglaterra, Francia y de Ucrania con diferente especialización (física, química, ingeniería y materiales).

Se abrió el curso con la calurosa bienvenida por parte del director de los Cursos Extraordinarios de Verano, D. Chesús Bernal (Universidad de Zaragoza), y por los directores del curso, D. Raúl Arenal y D. Wolfgang Maser.

En el primer seminario, el investigador Dr. Wolfgang Maser (ICB-CSCI) introdujo las nanoestructuras de carbono, resaltando la importancia de los defectos pentagonales en el descubrimiento de los fullerenos, la tercera forma alotrópica de carbono y la nanoestructura de carbono que procedió a los nanotubos de carbono y grafeno. Relató las curiosidades del descubrimiento de las nanoestructuras de carbono y la importancia para sus aplicaciones. Igualmente, subrayó la simplicidad y belleza de sus estructuras, a partir de las cuales, se derivan todas sus propiedades únicas y su interés científico-tecnológico. En su segunda contribución, se desvió de las estructuras grafénicas perfectas hacia un derivado químico del grafeno, el óxido de grafeno. Tomó éste como ejemplo para destacar que también las estructuras no bien definidas pueden estimular gran curiosidad científica y atracción tecnológica. Destacó que el óxido de grafeno es una plataforma única en la que se pueden aprovechar tanto su grupos funcionales como sus dominios sp^2 para preparar nuevos materiales funcionales y arquitecturas macroscópicas.

En la ponencia del Dr. José Miguel González (ICB-CSCIC), los participantes aprendieron de la existencia de otras formas de nanoestructuras de carbono, como son los nanocuernos, las nanocápsulas, las nanocebollas, los nanoribbons, los nanodiamantes y los puntos cuánticos de grafeno y de carbono. Explicó sus estructuras, los métodos de fabricación (curiosamente, en la mayoría de los casos, métodos "top-down", bastante destructivos e incluso explosivos) y su interés tecnológico. Aquí cabe de destacar el valor de estos materiales para aplicaciones en el campo de la (nano-)biomedicina como agentes terapéuticos, biocompatibles, sistemas de suministro específico de medicinas y de marcadores fluorescentes para la detección y tratamientos tumores, entre otros. Las aplicaciones biomédicas fueron tratadas con más detalle en su segunda ponencia. En primer lugar, abordó la importante cuestión de la biocompatibilidad y toxicidad. Aclaró que sus efectos positivos o negativos están definidos por su solubilidad, su forma y tamaño, por lo cual, es difícil, por no decir imposible, predecir, de una manera general, sus efectos adversos. Por otro lado, destacó el valor de las nanoestructuras de carbono para la rápida detección de rutas de metabolismo alterados (causa de la proliferación de células cancerígenas), para el reconocimiento de células cancerígenas y el suministro local de medicamentos, la ingeniería de tejidos y crecimiento neuronal y la teranóstica, siempre acompañado con ejemplos de su propia investigación.

El profesor Jaime Colchero introdujo las técnicas de microscopía de fuerzas atómicas. Destacó su valor único para la caracterización de nanoobjetos a nivel local (nanométrico) y para entender, por último, el funcionamiento (o el fallo) de los procesos y los dispositivos a escala macroscópica. Expuso de una manera muy clara el fundamento físico y el funcionamiento de esta técnica que se basa en las

diferentes interacciones (mecánicas, eléctricas, químicas) entre punta (sonda) y superficie del material en sus diferentes modos de uso (AFM, STM, SNOM, KPM,...). A lo largo de sus tres seminarios, resaltó la importancia de la punta misma, que se puede considerar como un laboratorio propio ("lab-on-the-tip"). Conociendo la importancia de la punta en el sistema, se puede modelar las diferentes interacciones y obtener información única sobre la mecánica, la electrónica y la química del sistema en cuestión. Con varios ejemplos, demostró que esto ayuda al mejor entendimiento de los procesos optoelectrónicos, y catalíticos a escala nanométrica y a la optimización de los respectivos dispositivos.

El Dr. Raúl Arenal, investigador ARAID (LMA-INA-Univ. Zaragoza), ofreció una amplia introducción a la técnica de microscopía electrónica de transmisión (TEM). Describió el funcionamiento de la técnica y de los diferentes modos (HRTEM, STEM, EDX, EELS, cathodoluminescence,...), que van más allá de la pura observación geométrica de un objeto a escala nano y que incluyen información sobre la composición, configuración atómica y propiedades electrónica de un material con resolución sub-atómica. Proporcionó ejemplos de su propia investigación en el campo de nanoestructuras de átomos hétéros, como son los nanotubos de CN_x y BN y sistemas laminares de los dicalgenuros de metales de transición, entre otros. Con videos impresionantes también demostró la posibilidad de obtener imágenes 3D de los objetos estudiados y información sobre su composición capa por capa. La técnica igualmente sirve para estudios procesos in-situ y los cambios de un material bajo la influencia de estímulos externos, como son la irradiación con electrones e iones, la temperatura, o efectos mecánicos. Es una técnica indispensable para entender materiales y cambios de materiales a nivel de escala nano y con ello sacar conclusiones sobre el comportamiento de los materiales o dispositivos en el mundo macroscópico.

El investigador Dr. Matthieu Paillet (CNRS-Universidad de Montpellier) realizó una introducción a la espectroscopia Raman. Después de haber expuesto los fundamentos de la técnica, la llevo al campo de las nanoestructuras de carbono. Aclaró los orígenes de los varios modos vibracionales de una lámina de grafeno, dando origen a la banda D, G y 2D, y modos de respiración radiales RBM, de importancia en los nanotubos de carbono de capa única (SWCNTs). Comentó en detalle la información que se pueden obtener a partir de su posición, de su forma y anchura, y de su intensidad. Con varios ejemplos de espectros Raman de muestras bien definidas, ilustró cómo se pueden extraer conclusiones sobre un amplio rango de propiedades estructurales como son la presencia y evolución de defectos, el número de capas, la presencia de nanotubos de capa única de un tipo bien definido (diámetro y quiralidad). Hizo hincapié en que, aparte de la mera información estructural, la espectroscopia Raman de estos materiales ofrece información sobre las propiedades mecánicas (efectos de estrés) y

electrónicas (resonancia, dopaje), entre otras, a la vez que permite el estudio de efectos in-situ.

Las técnicas de caracterización fueron complementadas por una introducción a la teoría de estructuras de bandas que proporcionó información sobre la estructura electrónica de los nanomateriales. Estos seminarios fueron impartidos por el investigador Dr. Alejandro Molina de la universidad de Valencia. Después de una detallada exposición de los conceptos básicos sobre el desarrollo de las estructuras de bandas y las densidades de estados, ilustró los fundamentos de la teoría de densidad funcional (DFT) en sus varias aproximaciones de la mano del grafeno, TMDs y perovskitas. Comentó como el número de capas afecta a la densidad de estados (DOS) y al nivel de Fermi, afectando así a las propiedades electrónicas (la zona de banda prohibida, "Bandgap", y la superconductividad, entre otros). Resaltó la estrecha relación de la teoría DFT y la espectroscopia experimental, como son la absorbancia, la fotoluminiscencia y la espectroscopia Raman. Aquí los cálculos teóricos, es decir la espectroscopia teórica, no sólo puede contribuir al entendimiento de los propiedades electrónicas y mecánicas de los materiales, sino que igualmente puede predecir nuevas propiedades y, así, contribuir al descubrimiento o diseño de nuevos materiales funcionales.

La investigadora Dra. Ana Benito (ICB-CSIC) ofreció una visión general sobre la funcionalización y las dispersiones de nanoestructuras de carbono. Explicó la ventaja que proporciona la curvatura en una estructura de lámina de grafeno (ángulo piramidal sp^2-sp^3) para poder aplicar conceptos de funcionalización. Destacó que en los nanotubos de carbono eso da lugar a diferentes reactividades en la punta (más reactivo) y los lados laterales (menos reactivos), en las que la funcionalización está asistida por defectos, lo cual igualmente es aplicable a las aún menos reactivas láminas de grafeno. Expuso con varios ejemplos, de trabajos propios y de la literatura más actual, los caminos de funcionalización más empleados, mencionando rutas covalentes o no-covalentes. Destacó que el valor de una determinada funcionalización siempre está relacionado con un fines específicos, como son la purificación, el desarrollo de dispersiones estables, la mejora de propiedades ópto-electrónicas (transferencia de energía, carga), y mecánicas (transferencia de carga mecánica) en dispositivos o materiales compuestos, entre otros. Enfatizó la importancia de la fabricación de dispersiones estables de las nanoestructuras de carbono con diferentes métodos para el desarrollo de nuevos materiales híbridos o compuestos funcionales, tanto con polímeros conjugados, plásticos, biomateriales o y nanopartículas, de interés para aplicaciones en diferentes áreas tecnológicas.

El turno de las aplicaciones lo abrió el investigador Dr. Enrique García-Bordejé (ICB-CSIC) explicando el valor de nanoestructuras de carbono para aplicaciones en catálisis. Para está aplicación se hace uso de la gran superficie específica de los

nanomateriales de carbono y de su porosidad. Cuando ésta está disponible en forma macroscópica (polvo, fibras, membranas, recubrimiento), es idónea para el anclaje homogéneo de metales catalíticos en forma de nanopartículas, aumentando así la superficie catalítica y contribuyendo a procesos catalíticos efectivos y más económicos con una menor cantidad de metales. Expuso varios métodos de fijación de las nanopartículas catalíticas sobre diferentes nanoestructuras de carbono. Por otro lado, demostró que las nanoestructuras de carbono en sí mismas pueden servir como sistema catalítico, evitando el uso de metales en futuras aplicaciones catalíticas. Esta investigación goza de un gran interés científico-tecnológico actual. Como la actividad catalítica depende en gran parte de la estructura macroscópica, en su en su segunda ponencia, hizo hincapié en varios métodos de ensamblaje de las nanoestructuras de carbono. Subrayó la necesidad de utilizar técnicas que permitan controlar el tamaño, la conectividad y la orientación de los poros y lo ilustró con varios ejemplos de estudios propios y de la literatura más actual.

Nanoestructuras de carbono para aplicaciones en las áreas de energía y sensores fue el tema de los siguientes seminarios ofrecidos por el investigador Dr. Alejandro Ansón (ICB-CSIC). Destacó de nuevo que la base para estás aplicaciones es la gran superficie específica de las nanoestructuras de carbono, su estructura porosa, y sus propiedades eléctricas. Proporcionó ejemplos de sistemas de baterías, supercondensadores y células de combustibles. Mostró que los mismos conceptos son igualmente aplicables al área de sensores, dónde, además, se hace uso de las otras propiedades funcionales únicas de las nanoestructuras de carbono, como son sus características electrónicas, ópticas, térmicas, y mecánicas. Destacó sobre todo el gran potencial de estos materiales para (bio-)sensores electroquímicos por su eficaz, rápida y selectiva detección de analitos. Son técnicas económicas y altamente competitivas con tecnologías existentes.

El Profesor Alan Dalton de la universidad de Sussex (Reino Unido) terminó la ronda de seminarios con una introducción al campo de materiales compuestos reforzados por nanoestructuras de carbono. Explicó los conceptos de relleno-matriz y las bases de la mecánica para obtener materiales compuestos reforzados mediante un material relleno. Destacó el valor de los nanomateriales de carbono y resaltó la importancia de su relación de aspecto (la relación entre anchura y largura en una hoja de grafeno, o entre diámetro y largura en el caso de los nanotubos de carbono). Demostró que la relación de aspecto es asimismo de gran relevancia para conseguir percolación eléctrica en compuestos conductores con bajas fracciones de relleno y lo ilustró con varios ejemplos de la investigación actual. En la segunda parte de su seminario ofreció rutas de ensamblaje de materiales compuestos de nanoestructuras de carbono en forma de películas mediante métodos de capa por capa.

Destacó la importancia de obtener buenas dispersiones. Demostró los conceptos de miscibilidad de disolventes y cómo los parámetros de Hansen ayudan a elegir disolventes apropiados, tanto para procesos de exfoliación, como para el procesado en forma de materiales compuestos por técnicas de capa por capa. Mostró varios videos sobre los procesos de ensamblado y algunos resultados de su propia investigación actual con aplicaciones en las áreas de fotónica y sensores mecano-ópticos acoplado con sistemas de suministro de medicamentos.

Con todo ello, a lo largo de cinco intensos días, el curso no sólo ofreció una visión general sobre las nanoestructuras de carbono y sistemas relacionados, sino, y aún más importante, la estrecha relación entre conceptos básicos en las diferentes áreas tratadas. Este hecho junto con la belleza de estas estructuras debería servir como fuente de inspiración para la investigación de los participantes.

Dado el éxito de esta primera edición, se prevé organizar nuevas ediciones del curso y contribuir así al conocimiento sobre las nanoestructuras de carbono y sistemas relacionados, desde su síntesis y procesado hacia las técnicas de caracterización y su valor en diversas aplicaciones tecnológicas.

Jaca el 27 de julio de 2018

Los organizadores

Raúl Arenal (*INA-Universidad de Zaragoza*)

Wolfgang Maser (*ICB-CSIC*)